

WC 定位增强高铬铸铁复合材料的研究

魏丹^{1,2}, 罗铁钢², 董应虎¹, 顷淮斌², 郑志斌², 郑开宏²

(1. 南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330000; 2. 广东省金属强韧化技术与应用重点实验室, 广东省材料与加工研究所, 广东广州 510650)

摘要: 采用粉末冶金技术与铸造技术相结合的方法, 成功制备了原位合成的碳化钨颗粒定位增强高铬铸铁基复合材料, 应用金相显微镜、XRD、EDS、SEM等研究了复合材料的组织、界面及抗三体磨损性能。研究结果表明: 复合材料由WC颗粒、 M_7C_3 碳化物、马氏体及残余奥氏体组成, 采用原位生成的碳化钨颗粒径为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$, 体积分数可达60%, 碳化钨与基体的界面结合情况良好, 复合材料的抗磨损性能是高铬铸铁的1.74倍。

关键词: 内原位生成法; 高铬铸铁; 碳化钨; 三体磨损; 界面

作者简介:

魏丹(1994-), 女, 硕士, 主要研究方向原位生成法制备硬质相增强钢铁基复合材料。E-mail:1004583211@qq.com
通讯作者:
罗铁钢, 男, 教授级高级工程师。E-mail: luotiegang@126.com

中图分类号: TG146.2
文献标识码: A
文章编号: 1001-4977(2020)02-0142-07

基金项目:

广东省科学院实施创新驱动发展能力建设专项(2018GDASCX-0117); 广州市对外科技合作项目(201704030094); 广东省科技计划项目(2018A050506055, 2017A070702019, 2018dr013)。
收稿日期:
2019-07-12 收到初稿,
2019-09-19 收到修订稿。

传统高铬铸铁、高锰钢以及镍硬铸铁等单一金属耐磨材料是目前主流的耐磨材料。随着服役工况的严酷化, 单一耐磨材料的耐磨性不足、使用寿命短以及耐磨性与强韧性相互制约等问题逐渐突出, 造成材料与能源的巨大浪费并且存在安全隐患。硬质相增强金属基复合材料兼具高硬度与高强韧性, 是替代传统钢铁耐磨材料的首选材料^[1-2]。

目前, 钢铁基复合材料领域研究较多的是钢铁基中原位生成TiC 颗粒增强复合材料^[3-4], 而对原位生成WC颗粒增强钢铁基复合材料的研究较少, 主要存在两个原因。动力学上, 在Fe-W-C体系中, W在奥氏体枝晶中的偏析为负偏析($K_1 < 1$); 凝固过程中, 大部分的钨原子会溶解于奥氏体中, 导致钨浓度在固液界面前沿降低成分过冷, 降低了碳原子的扩散能力从而不利于WC颗粒的形成^[5]; 降温过程中会析出钨铁碳三元复相化合物, 其常常在晶界处析出, 导致材料的韧性降低, 恶化了材料的整体性能^[6-7]。热力学上, 合成WC的绝热反应温度较低, 使多种原位生成技术受到了限制。

将两种或两种以上的工艺结合, 或是改进工艺参数等都可以改善这一现状^[8]。李祖来^[9]等人利用V-EPC法制备了WC颗粒增强HT300, 发现复合层平均硬度比HT300提高了4倍以上。柴禄^[10]等人利用自耗电极直流电弧原位冶金的方法, 获得碳化钨增强钢铁基复合材料主要含有WC、 W_2C 、 $(Fe, W)_6C$ 等相, 平均显微硬度为HV1 254。近年来, 对工艺参数以及性能的研究逐渐增多^[11-13]。然而研究发现, 加入的铸造碳化钨颗粒会引入一定量的 W_2C 及杂质, 界面结合不好, 并且在浇注过程中发生溶解或是生成 W_2C 、 Fe_3W_3C 等影响材料的磨损性能。原位反应与铸造法结合制备复合材料的主要优点在于可以得到热力学稳定的强化颗粒, 且与基体之间实现界面冶金结合。利用传统的大规模铸造技术在工艺上能实现连续生产和近净成形。具有设备简单、生产成本低等优点^[14-15]。与碳化钛相比, 碳化钨具有更明显的优势, 如碳化钨与铁液的润湿角为零, 如表1^[16]所示。结合钢铁材料应用广泛、易获得且成本低廉, 因此选择原位生成WC颗粒增强钢铁基复合材料具有良好的应用前景。

本文采用粉末冶金技术与铸造技术相结合的方法, 制备WC颗粒增强高铬铸铁, 重点研究其显微组织、颗粒分布、界面结合等对性能的影响, 旨在制备出兼具高硬度和高强韧性的耐磨复合材料, 并为该类复合材料的大规模工业应用提供参考。

表1 碳化物的性质
Table 1 Properties of carbides

碳化物	密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	弹性模量/GPa	热膨胀系数/($\times 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$)	润湿角/ $(^{\circ})$ (真空/1 490 $^{\circ}\text{C}$)
WC	15.5	2 863	731	2.90	0
TiC	4.25	3 140	510	7.95	28

1 试验材料和方法

1.1 原料的选择

本试验原料为钨粉(纯度 $\geq 99.8\%$, 粒度200目)、石墨粉(纯度 $\geq 99.6\%$, 200目), 还原性铁粉(纯度 $\geq 96\%$, 粒度200目)及粘结剂。

1.2 基体材料的选择

复合材料的基体选用高铬铸铁, 主要成分如表2所示。

1.3 复合材料的制备

按如下步骤制备复合材料: 将钨粉、碳粉按照原子比1:1称重后加入20%的铁粉以及5%的粘结剂, 在QM-3SP2行星式球磨机中以100 r/min的速率混合2 h。取均匀混合的粉末350 g, 在KJYC-400压机上压制成为7 mm \times 15 mm \times 20 mm的方形预制体, 孔隙率为61.4%。将预制体在真空炉中950 $^{\circ}\text{C}$ 烧结60 min。将烧结后具有一定强度的预制体固定在铸型中。将符合设计成分的高铬铸铁熔炼至1 400 $^{\circ}\text{C}$ 后向铸型中浇注, 冷却后获得WC颗粒增强高铬铸铁复合材料。

1.4 三体磨损试验

通过MMH-5环块三体磨损试验机来评价复合材料的磨损性能。三体磨损的钢轨材料为退火20 $^{\#}$ 钢, 维氏硬度为HV 800~900, 外径400 mm, 宽度20 mm, 载荷采用按码加载的方式, 本试验的加载为3 kg, 主轴转速为30 r/min。磨料采用石英砂, 硬度为HV1 000~1 200, 粒径60~120目, 单次磨损加入磨料质量为6 kg^[12]。在正式磨损试验前, 为了使试样的磨损进入稳定阶段, 对试样进行时长为5 min的预磨, 保证整个工作面完全处于磨损接触状态。每磨损1 h后对试样进行超声清洗、干燥, 用ALC-210.4万分之一精度的电子天平进行称重。

1.5 分析及表征方法

采用DK7763E电火花线切割机在有WC定位的复合材料处切取10 mm \times 10 mm \times 5 mm金相试样及15 mm \times 25 mm \times 30 mm的三体磨损试样。采用日本理学株式会社SmartLab III型X-射线衍射仪对复合材料进行物相分析。采用Leica DMI 3000M金相显微镜与日本

表2 高铬铸铁化学成分
Table 2 Nominal chemical composition of high chromium cast iron $w_{\text{B}}/\%$

C	Si	Cr	P	S	Fe
3.15	0.46	25.36	0.022	0.023	余量

电子JEOL JXA-8100型扫描电镜对复合材料的组织形貌、界面结合情况进行分析, 通过扫描电镜搭载的EDS分析WC颗粒与基体结合界面元素分布情况以及磨损表面微观形貌的分析。采用Image J软件对预制体内碳化钨的粒径以及体积分数进行统计, 分析5张图片取平均值。腐蚀液为4%的硝酸酒精腐蚀3 s。

2 试验结果及讨论

2.1 复合材料的物相分析

采用X射线衍射仪对复合材料的物相进行分析, 结果如图1所示。观察到复合材料中物相为Fe、WC和 Fe_3C , 其中WC为原位反应生成的增强相。没有发现W和C的衍射峰, 表明钨粉与碳粉没有残余。存在的Fe和 Fe_3C , 表明预制体内的金属粘结剂铁粉中一部分与铁液中的碳发生反应生成 Fe_3C 。另一部分以Fe的形式存在于复合材料中。对照标准PDF卡片可知WC属六方晶系, 密度为15.7 g/cm^3 。高铬铸铁的密度为7.8 g/cm^3 , 因此复合材料的密度与高铬铸铁的密度不同。

2.2 复合材料的组织与形貌分析

复合材料的金相显微组织如图2、图3所示。图2为基体在100倍和1 000倍下的金相组织照片, 查阅金相图谱^[17]可知基体为柱状晶共晶组织, 主要是 M_7C_3 碳化物、马氏体及残余奥氏体。心部的碳化物细小, 分布紧密, 晶间边界区有碳化物存在, 分布相对稀疏。浇注时, 在强烈的激冷作用下产生很大的过冷度发生非均质形核并且晶粒细小。当凝固壳层形成后, 部分细小晶粒通过择优生长的方式向内生长, 从而形成由外向内生长的柱状晶。由于各处的散热条件不同, 因此形成粒状、长条状的碳化物。在长条状碳化物的枝晶间存在共晶奥氏体。部分奥氏体因为来不及转变而形成残余奥氏体, 与马氏体共存于碳化物之间。

图3为预制体在100倍和1 000倍下的金相组织照片, 可以观察到复合材料内部有基体、方形及长条状

的白色 M_7C_3 化合物、黑色的马氏体和残余奥氏体以及均匀分布的灰色碳化钨颗粒。其中碳化钨颗粒的形状主要呈方形，通过Image J统计发现，粒径为1~3 μm ，体积分数为60%。铁液与预制体接触时，预制体依靠铁液所提供的热引发钨粉和碳粉反应生成WC颗粒。型壁与预制体附近的铁液由于受到强烈的激冷作用，产生很大的过冷度会在生成的WC颗粒处大量的非均质形核。铁粉发生融化提高铁液的流动性，铁液中的预制体在能量起伏与浓度起伏作用下不断生成WC颗粒。WC的熔点为2 870 $^{\circ}C$ ，因此浇注过程中已经形核的WC颗粒不会发生溶解，铁液则会填充在WC颗粒之间形成致密的复合材料。

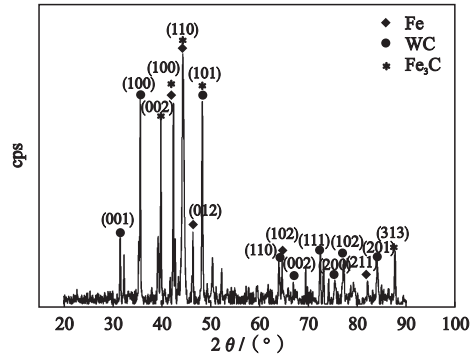
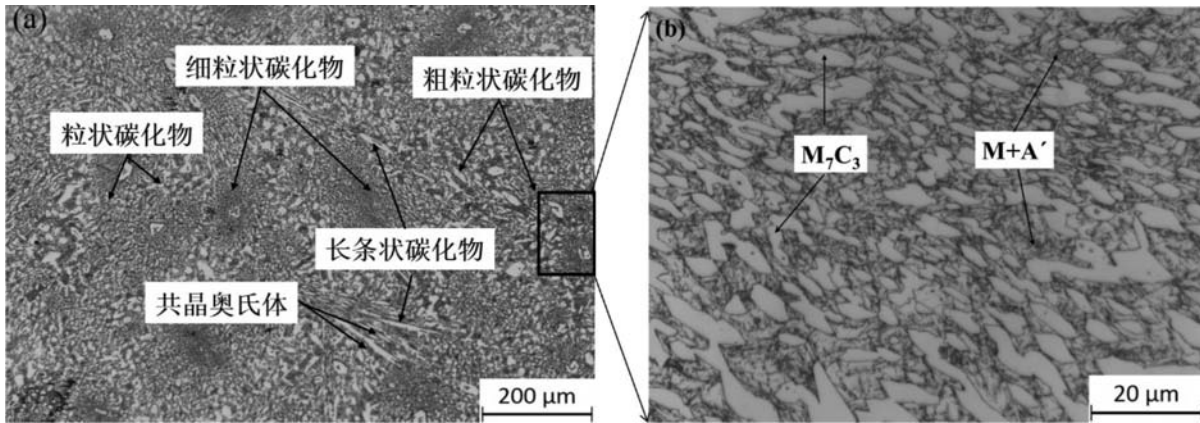
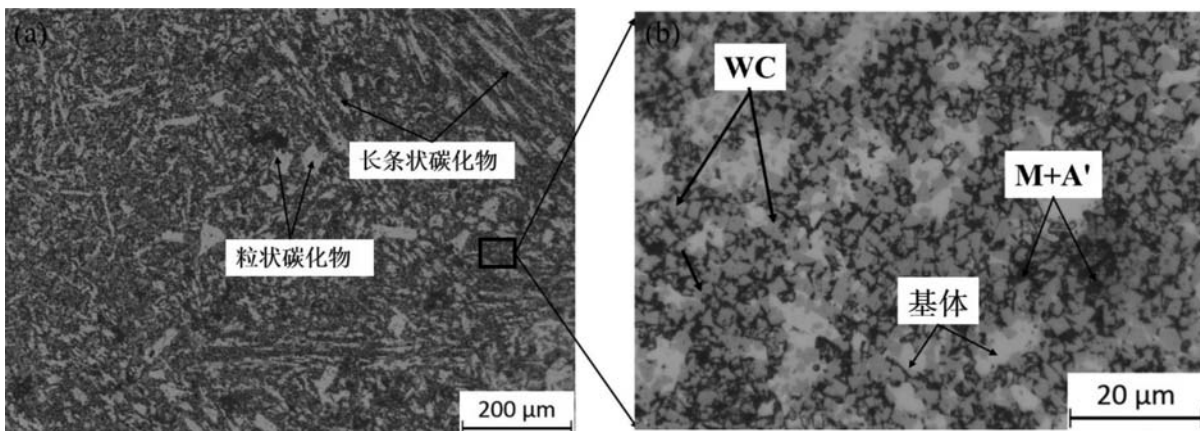


图1 复合材料的XRD分析结果
Fig. 1 XRD analysis results of composite material



(a) 低倍 (b) 高倍

图2 腐蚀后基体显微组织
Fig. 2 Microstructure of composite material



(a) 低倍 (b) 高倍

图3 腐蚀后预制体显微组织
Fig. 3 Microstructure of WC particles perform

复合材料的扫描电镜照片如图4所示。图5是图4各点的能谱元素分析。结合能谱分析及XRD分析结果推断,白色粒状物A为WC颗粒,白色的块状物B为WC颗粒与 Fe_3C ,深色C为高铬铸铁基体。钨粉与碳粉在高温下发生反应生成细小的WC颗粒,部分钨元素在铁液充型时发生扩散固溶到奥氏体中,冷速增大时钨从奥氏体中析出在相界处形核长大,因此在B周围会检测到 Fe_3C ;而部分钨来不及析出就固溶在 M_7C_3 中,因此在C点的基体中存在钨元素^[5]。

2.3 复合材料的界面

界面的反应程度、结合方式等都影响复合材料的整体性能。图6为基体与预制体在100倍和500倍下的界面结合情况。观察到腐蚀后预制体与基体差异大,且界面处没有开裂,无明显的反应层存在。从图6b中观察到灰色的WC颗粒主要存在于预制体一侧,表明两者为冶金结合且界面整洁。对界面进行EDS面扫,结果如图7所示,可以观察到铁、铬元素均匀分布在复合材料上,这也证明高铬铸铁已经浸渗到复合材料中;碳化钨主要分布在预制体及高铬铸铁中的碳化物上。各相之间过渡较好,没有明显的空隙或是裂纹存在。综上,WC颗粒与基体界面结合良好。

2.4 复合材料的磨损性能分析

由于复合材料的密度与高铬铸铁的密度不相同,故采用三体磨损的体积损失来评定材料三体磨损性能,如图8所示。两种材料三体磨损体积损失随时间的延长而近似线性增长,且随时间推移,损伤差距越来越明显。经计算可知,复合材料的抗磨损性能是高铬铸铁1.74倍。利用扫描电镜对磨损后的试样表面微观形貌进行分析。如图9所示,由图9a、图9c可以观察到复合材料和高铬铸铁的表面均有犁沟等槽状磨痕,可以判断两种材料均发生了磨粒磨损。由图9b、图9d观察到高铬铸铁表面存在许多深的沟槽(箭头所示),并且有脱落坑(圆圈所示),而复合材料表面整体较为平整,只有部分区域有微犁皱出现并且损伤深度明显小于高铬铸铁。

磨粒磨损目前主要有四种磨损机理^[18-20]:微观切削、挤压剥落、疲劳破坏以及微断裂。磨损时大量尖锐的磨粒在载荷的作用下密集且反复与材料表面摩擦,部分磨粒会被压入到材料内部,对材料进行犁削。压入到高铬铸铁中的磨粒在外加载荷的作用下使高铬铸铁沿磨粒运动方向形成沟槽,沟槽中的磨粒在外加载荷的作用下对高铬铸铁进行挤压使其发生剥落从而形成剥落坑。故磨损机制主要为微观切削-挤压剥落;对复合材料而言,磨损时,WC颗粒硬度高,磨粒会被压入到基体内,犁削时WC颗粒会阻止磨粒进行犁

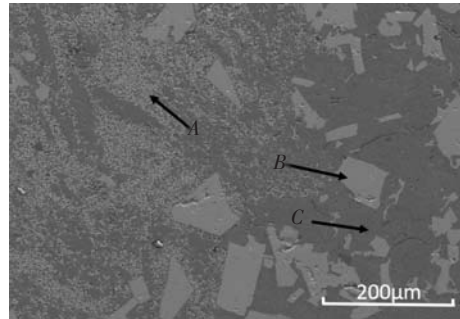


图4 复合材料的扫描电镜照片
Fig. 4 SEM image of composite material

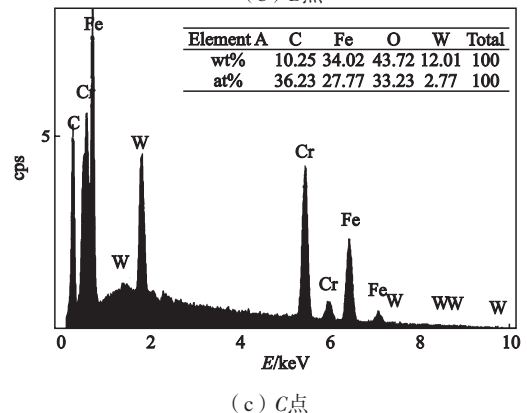
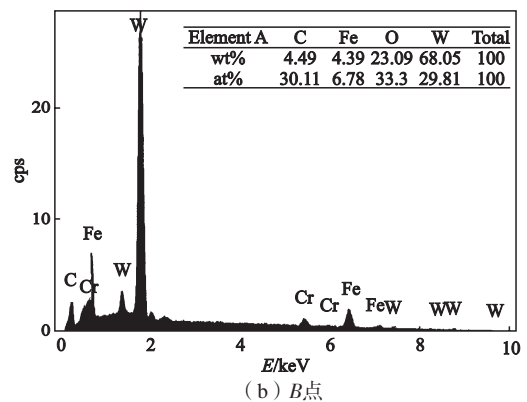
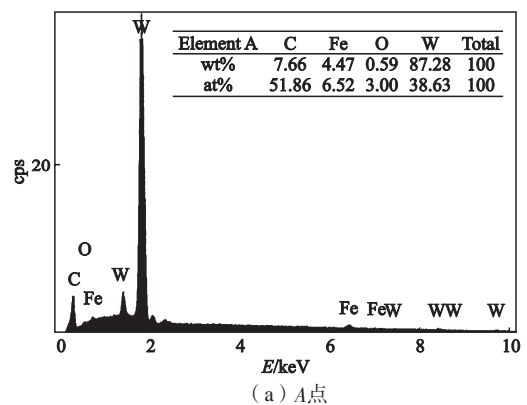
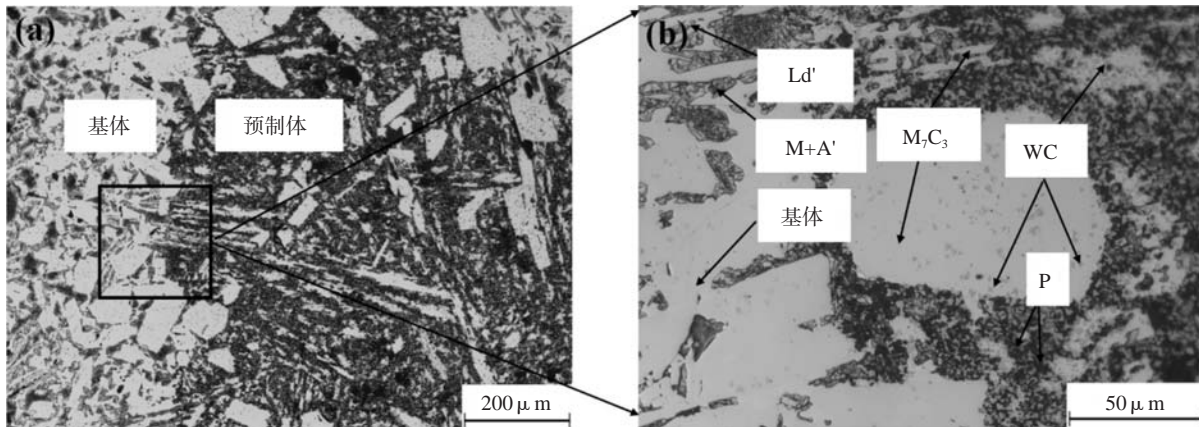


图5 图4各点的EDS能谱分析结果
Fig. 5 EDS spectrum analysis results at points A, B and C in Fig. 4



(a) 预制体

(b) 界面区

图6 腐蚀后预制体与基体界面的显微组织

Fig. 6 Microstructure of the bonding interface between reinforcement and matrix

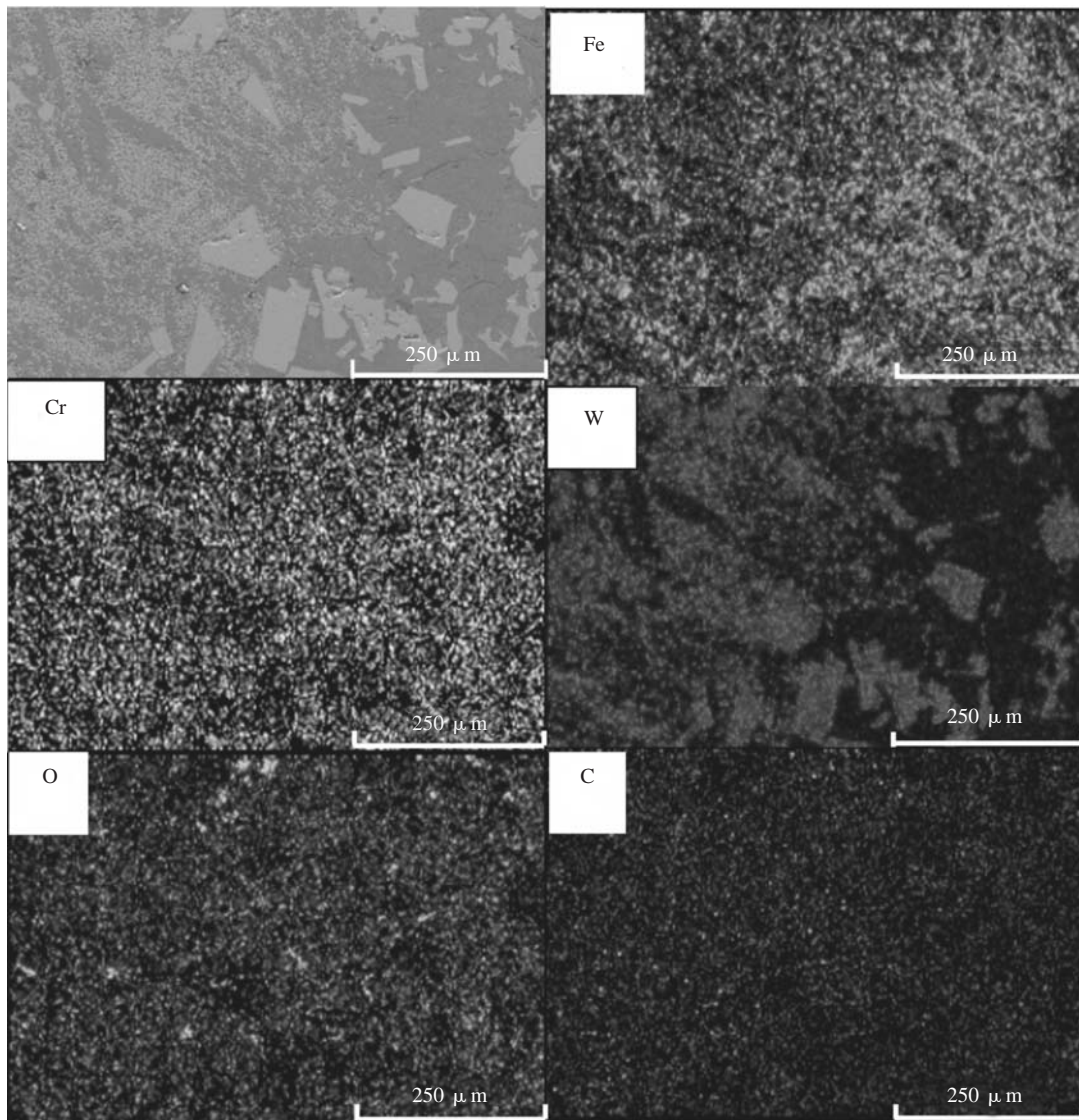


图7 复合材料EDS面扫描成分分析结果

Fig. 7 EDS surface scanning results of composite material

削,磨粒会对基体挤压使其形成犁皱。添加的铁粉会使复合材料中基体的塑性提高,增强对WC颗粒的支撑作用,因此犁削深度较浅,故磨损机制主要为微观切削。

3 结论

(1) 采用粉末冶金技术与铸造技术相结合的方法,制备出了原位合成的碳化钨颗粒定位增强高铬铸铁基复合材料,复合材料内部组织主要为WC颗粒、 M_7C_3 化合物、马氏体及残余奥氏体。

(2) 原位合成的碳化钨颗粒与基体界面结合整洁,无界面产物。碳化钨主要呈方形,粒径为 $1 \sim 3 \mu\text{m}$,体积分数为60%。

(3) 复合材料的磨损性能是高铬铸铁的1.74倍,通过损伤形貌分析可知复合材料磨损机理主要为微观犁削,高铬铸铁的磨损机理为微观切削-挤压剥落。

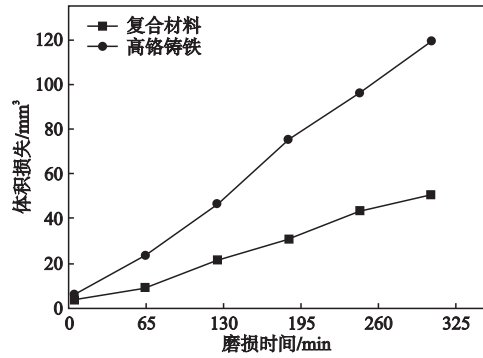
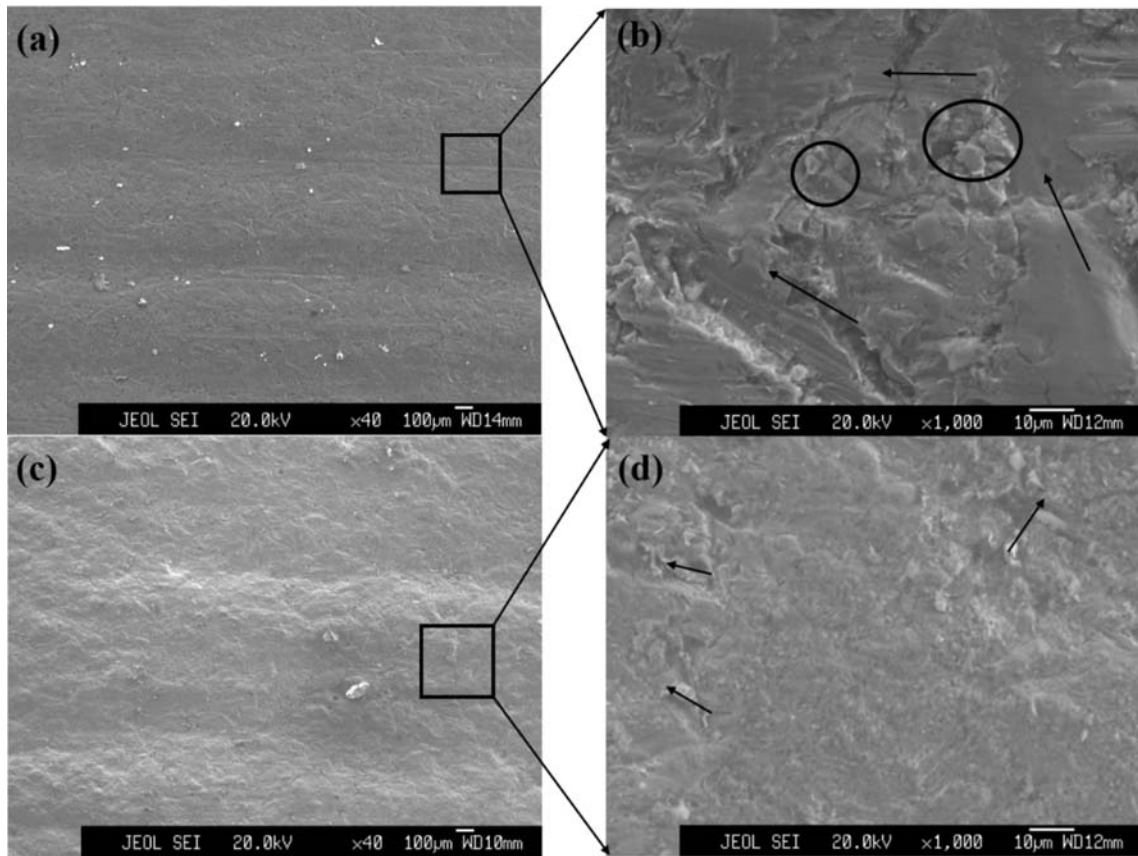


图8 复合材料和高铬铸铁的体积磨损与磨损时间的关系
Fig. 8 Relationship between volume wear and wear time for composite material and high chromium cast iron



(a), (b) 基体; (c), (d) 复合材料

图9 两种材料磨损后的表面SEM形貌

Fig. 9 SEM images of worn surfaces for high chromium cast iron and composite

参考文献:

- [1] 李茂林. 我国金属耐磨材料的发展和应用 [J]. 铸造, 2002 (9): 525-529.
- [2] 卢书媛, 丁厚福. 几种新型耐磨材料 [J]. 国外金属热处理, 2002 (5): 6-8.
- [3] 王晓莉, 王静, 伏思静, 等. 碳化钛颗粒增强铁基表面复合材料的研究 [J]. 热加工工艺, 2011, 40 (16): 69-71, 74.
- [4] 樊少忠, 钟黎声, 许云华, 等. 灰口铸铁表面TiC致密颗粒层的微观组织与原形成机理分析 [J]. 焊接学报, 2017, 38 (9): 79-82, 132.
- [5] 郝石坚. 现代铸铁学 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004.
- [6] 株洲硬质合金厂. 钢结硬质合金 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1982: 86-92.
- [7] 尤显卿, 马建国, 宋雪峰, 等. 电冶熔铸WC/钢复合材料中WC的溶解行为 [J]. 中国有色金属学报, 2005 (9): 1363-1368.
- [8] 程仕李, 钟黎声, 付永红. 碳化钨颗粒增强钢铁基复合材料研究现状 [J]. 热加工工艺, 2014, 43 (18): 9-12, 16.
- [9] 李祖来, 蒋业华, 卢德宏, 等. V-EPC铸渗法制备铁基表面复合材料的组织及性能 [J]. 铸造, 2005 (8): 783-786.
- [10] 柴禄, 李惠琪, 姬强, 等. 原位冶金反应碳化钨增强铁基复合材料 [J]. 材料热处理学报, 2012, 33 (S1): 33-36.
- [11] 袁其兵, 胡超, 陈希章. 热源对原位合成WC颗粒增强铁基涂层的影响 [J]. 热加工工艺, 2016, 45 (4): 162-164.
- [12] 郑开宏, 赵散梅, 王娟, 等. 颗粒增强高铬铸铁基复合材料的制备、组织与性能 [J]. 铸造, 2012, 61 (2): 165-168.
- [13] 冯志扬, 李祖来, 山泉, 等. 颗粒粒度对碳化钨颗粒增强铁基复合材料界面的影响 [J]. 材料工程, 2016, 44 (1): 83-88.
- [14] 牛立斌, 王晓刚, 樊子民. 工艺参数对原位合成WC/P增强铁基复合材料的影响 [J]. 材料热处理学报, 2014, 35 (3): 24-29.
- [15] 黄晓冬, 宋延沛. 原位反应铸造法制备颗粒增强铁基复合材料的研究现状 [J]. 铸造技术, 2017, 38 (5): 990-995.
- [16] 张国赏, 魏世忠. 颗粒增强钢铁基复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2013.
- [17] 李炯辉. 金属材料金相图谱 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2006.
- [18] 李华昌, 符斌. 化学手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 13-16.
- [19] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理 [M]. 北京: 清华大学出版社, 2002: 305-305.
- [20] 中国科学院金属研究所, 武汉材料保护研究所. 摩擦学术语: GB/T 17754—2012 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013: 12.

Study on WC Positioning Reinforced High Chromium Cast Iron Composite

WEI Dan^{1,2}, LUO Tie-gang², DONG Ying-hu¹, QING Huai-bin², ZHENG Zhi-bin², ZHENG Kai-hong²
 (1. School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330000, Jiangxi, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory for Technology and Application of Metal Toughening, Guangdong Institute of Materials and Processing, Guangzhou 510650, Guangdong, China)

Abstract:

In this study, tungsten carbide particles reinforced high chromium cast iron composite was successfully prepared by the combination of powder metallurgy technique with casting method. The microstructure, interface binding and anti-three-body wear properties of the composite were studied by metallographic microscope, XRD, EDS and SEM. The results show that the microstructure of the composite consists of WC particles, M_7C_3 carbide, martensite and residual austenite, among which the size of tungsten carbide particles produced by in-situ synthesis is 1-3 μm and the volume fraction can reach 60%. Moreover, the interface bonding between tungsten carbide particles and matrix is in good condition. Therefore, the composite material has better wear resistance than chromium cast iron, with an increase of 1.74 times.

Key words:

in-situ method; high chromium cast iron; WC; three-body abrasive wear; interface metallurgical